

The coordination and catalytic chemistry of some Ru(Cp*) complexes

Doctoral Thesis**Author(s):**

Caldwell, Helen

Publication date:

2008

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005772874>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

DISS. ETH Nr. 17986

The Coordination and Catalytic Chemistry of some Ru(Cp*) Complexes

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

Presented by

HELEN CALDWELL
MChem, University of Oxford

Date of Birth: 22.06.1983

Citizen of Great Britain

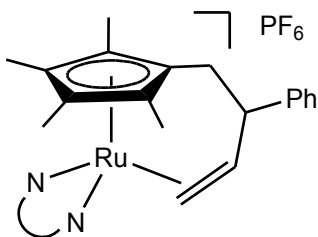
Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. S. Pregosin, Examiner
Prof. Dr. A. Togni, Co-examiner

2008

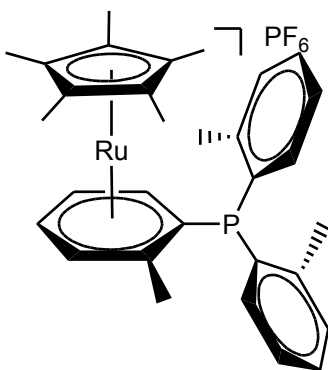
Abstract

An investigation into the slow kinetics of allylation reactions when a complex of the type $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N},\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$, where N,N is a bipyridine derived chelating ligand, is the catalyst precursor led to the discovery of a series of compounds with an unexpected ‘tucked-in’ structure.



The formation of these complexes, by addition of an allyl carbonate substrate to $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N},\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$, is thought to be the first example of an intramolecular allylation of a $\text{Ru}(\text{Cp}^*)$ methyl group.

To determine whether this chemistry could be extended to complexes containing phosphorus rather than nitrogen in the coordination sphere of ruthenium, a number of $\text{Ru}(\text{II})$ Cp^* species with phosphine ligands were prepared. It was found that reaction of $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ with $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ resulted in the formation of an unexpected sandwich complex where the phosphine ligand is coordinated to the ruthenium through its arene electrons rather than through the lone pair of electrons on the P atom.



Since $\text{Ru}(\text{II})$ Cp complexes containing phosphine ligands have been shown to be good catalysts for the isomerisation of allyl alcohols to their corresponding carbonyl compounds, the sandwich complex $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{(\eta^6\text{-}o\text{-tolyl})\text{P}(o\text{-tolyl})_2\}](\text{PF}_6)$ and a number of other Cp^* complexes of both $\text{Ru}(\text{II})$ and $\text{Ru}(\text{IV})$ were tested as catalysts for the isomerisation of 3-butene-2-ol to the industrially important methyl ethyl ketone. The best results were achieved when the catalyst precursor complex was the $\text{Ru}(\text{IV})$ species $[\text{RuCp}^*(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)]$

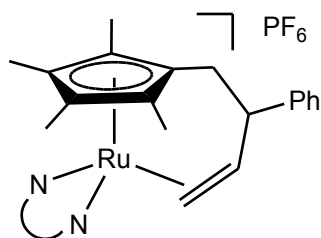
$(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$. This complex was subsequently investigated as a catalyst for the isomerisation of a number of other allyl alcohols.

$[\text{RuCp}^*(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ has also been shown to catalyse allylic phenolation reactions, albeit very slowly. The rate of allylation reactions was improved markedly on moving from phenols to thiophenols as the nucleophile. The allylic phenylsulfenylation reactions were found to be faster in the presence of excess *p*-toluene sulfonic acid. To explore this observation, the sandwich complex $[\text{RuCp}^*(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})](\text{PF}_6)$, where *p*-toluene sulfonic acid coordinates to a Ru(II) Cp* fragment through its arene electrons, was synthesised and itself used as the catalytic precursor complex in an allylic phenylsulfenylation reaction.

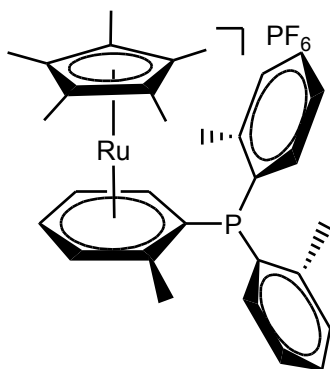
Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Ru(II)Cp* Komplexen mit unerwartetem Strukturmotiv und der Verwendung von Ru(IV)Cp* Komplexen für Isomerisierungs- und Allylierungsreaktionen.

Bei der Erforschung der langsamen Kinetik in Allylierungsreaktionen unter Verwendung von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N},\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ als Katalysatorvorläufer, wobei N,N für *N,N'*-Bipyridin-Derivate steht, wurde eine Reihe neuartiger Ruthenium(II)-Komplexe isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Bildung der Komplexe kann durch eine intramolekulare Allylierung einer Methylgruppe im Cp*-Ring, bei der Reaktion eines Allyl-Carbonats mit dem Katalysatorvorläufer $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N},\text{N})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$, verstanden werden.



$[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ reagiert mit $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ unter Verdrängung der substitutionslabilen Acetonitril-Liganden zu einem unerwarteten Sandwich-Komplex $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{(\eta^6\text{-}o\text{-tolyl})\text{P}(o\text{-tolyl})_2\}](\text{PF}_6)$. Dabei koordiniert der Phosphanligand über das π -System einer Aryleinheit und fungiert somit als 6-Elektronen-Donor.



Ru(II)Cp Komplexe mit Phosphanliganden sind bekannt, die Isomerisierung einer Vielzahl von Allylalkoholen zu den entsprechenden gesättigten Carbonylderivaten effizient zu katalysieren. Infolgedessen wurden der Komplex $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{(\eta^6\text{-}o\text{-tolyl})\text{P}(o\text{-tolyl})_2\}](\text{PF}_6)$ und eine Reihe weiterer RuCp*-Komplexe als Katalysatorvorläufer für die Isomerisierung von 3-Buten-2-ol zu Methylethylketon (MEK) untersucht, wobei das beste Ergebnis mit dem Ru(IV)

Komplex $[\text{RuCp}^*(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ erzielt wurde. Folglich wurde die Aktivität dieses Komplexes auch auf andere Allylalkohole überprüft.

Des Weiteren fungiert $[\text{RuCp}^*(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ als Katalysator für die allylische Phenolierung, obwohl diese Reaktionen nur sehr langsam ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde erhöht, indem anstatt Phenole Thiophenole als Nucleophile eingesetzt wurden. Die allylischen Phenylsulfenylierungen verlaufen deutlich schneller in Gegenwart eines Überschusses an *p*-Toluolsulfonsäure. Um diesen Effekt weiter aufzuklären, wurde der Sandwich-Komplex $[\text{RuCp}^*(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})](\text{PF}_6)$ dargestellt, in dem *p*-Toluolsulfonsäure über das π -System an das Ru(II)Cp^* Fragment koordiniert, und als Katalysatorvorläufer für die allylische Phenylsulfenylierung verwendet.